

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.05.016

母料配方对 PE-HD/E-TMB 共混物结晶行为的影响

樊卫华^{1,2}, 郭凯², 刘玉坤², 白娟², 陈金周², 王经武²

(1. 郑州大学护理学院, 郑州 450052; 2. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

摘要: 用增韧母料(E-TMB)分别与高密度聚乙烯(PE-HD)2200J(HE1)、5000S(HE2)热机械共混制得 HE1/E-TMB 和 HE2/E-TMB 共混物,研究了 E-TMB 中弹性体配比(M/N)、基体树脂和弹性体配比(H/E)对共混物结晶行为的影响,并将其与简单共混对照样对比。结果表明,与纯 PE-HD 和简单共混物对照样相比, HE1/E-TMB 和 HE2/E-TMB 的结晶起始温度升高,且随 M/N 比值的减小而增大,随 H/E 比值的减小而减小; HE1/E-TMB 的结晶焓减小而成核速率和结晶速度增大, HE2/E-TMB 的结晶焓增大而成核速率和结晶速度减小, HE2/E-TMB 的成核速率随 M/N 比值的减小而减小。

关键词: 高密度聚乙烯; 增韧母料; 结晶行为

中图分类号: TQ325.1, TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)05-0066-05

Effect of the Master Batch Formula on the Crystalline Behavior of PE-HD/E-TMB Blends

Fan Weihua^{1,2}, Guo Kai², Liu Yukun², Bai Juan², Chen Jinzhou², Wang Jingwu²

(1. The Nursing College of Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;

2. College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: HE1/E-TMB and HE2/E-TMB blends were prepared by the thermal mechanical blending of toughening master batch (E-TMB) with 2200J PE-HD (HE1) and 5000S PE-HD (HE2), and the effects of elastomer ratio (M/N) and the ratio of matrix resin to elastomer (H/E) in E-TMB on the crystalline behavior of PE-HD/E-TMB were investigated, and which were contrast to PE-HD/elastomer blends. The results showed that the initial crystallization temperature of HE1/E-TMB and HE2/E-TMB blends was all higher than that of the pure PE-HD and PE-HD/elastomer, and gradually increased with the ratio of M to N decreasing and decreased with the ratio of H to E decreasing. The enthalpy change of crystallization of HE1/E-TMB was smaller than that of HE1 and HE1/E-TMB. The nucleation rate and the crystallization rate of HE1/E-TMB (M/N) blends was all higher than that of the pure HE1 and HE1/elastomer (M/N). The enthalpy change of crystallization of HE2/E-TMB was higher than that of the pure HE2 and HE2/elastomer, but their nucleation rate and crystallization rate was contrary. The nucleation rate of HE2/E-TMB gradually decreased with the ratio of M to N decreasing.

Keywords: high density polyethylene; toughening master batch; crystalline behavior

将高密度聚乙烯(PE-HD)增韧改性为工程塑料使用是高分子材料研究的一个重要课题。传统的研究方法大体分为弹性体增韧和刚性粒子增韧,前者的增韧效果虽好,但刚性显著降低^[1-3],后者能够保持优良的刚性,但韧性增幅较小^[4-5]。因此,如何使弹性体增韧 PE-HD 在韧性大幅度提高的同时保持优良的刚性,是亟待解决的关键技术问题。

在笔者所在实验室研究高韧性高刚性增韧聚丙烯工程塑料的基础上^[6],笔者采用特殊的化学反应和技术原理研制出一系列增韧 PE-HD 母料(E-TMB)^[7],并将 E-TMB 与不同型号的 PE-HD 热机械共混制备出各种韧性大幅度提高,并同时具有优良刚性、热性能和加工流动性的增韧 PE-HD 工程

塑料^[8-11]。

笔者研究了 E-TMB 中乙丙弹性体(M)与丁苯弹性体(N)质量配比(M/N)、E-TMB 中基体树脂与弹性体质量配比(H/E)对 PE-HD/E-TMB 共混物降温结晶行为的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-HD: 2200J, 大庆石化公司, 简称 HE1;

PE-HD: 5000S, 北京燕化石油化工股份有限公司, 简称 HE2;

联系人: 樊卫华, 主要从事高分子材料改性技术研究

收稿日期: 2012-03-27

M:吉林石化公司;

N:巴陵石油化工有限公司合成橡胶厂;

过氧化苯甲酰(BPO):化学纯,上海精细化工科技有限公司;

二甲亚砜(DMSO):化学纯,天津化学试剂一厂;

架桥剂:含羧酸基团的反应性单体,自制;

二甲苯:分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂;

E-TMB:白色粒状,自制。

1.2 仪器、设备

双螺杆挤出机:TE-34型,化工部挤出机械研究所;

差示扫描量热(DSC)仪:204型,德国 Netzsch 公司。

1.3 E-TMB 的制备

在装有搅拌器、回流冷凝器、温度计的反应器中,加入计量的 HE1、弹性体、稀释剂二甲苯,搅拌升温至 125~127℃,恒温加入架桥剂和阻交联剂 DMSO,使之分散均匀。以 0.4 mL/min 的速率滴加二甲苯溶解的引发剂 BPO 溶液,反应一定时间,分离、洗涤、烘干,即得 E-TMB。

1.4 PE-HD/E-TMB 共混物的制备

按一定配比,将不同组成的 E-TMB 分别与 HE1 和 HE2 混合,在双螺杆挤出机上挤出造粒,制备出不同类型的共混物 HE1/E-TMB 和 HE2/E-TMB,同时制备出简单共混对照样 PE-HD/弹性体,烘干备用。工艺条件:从加料段到机头口模温度依次为 130,135,155,165,185,180℃;主螺杆转速为 90 r/min。HE1/E-TMB 和 HE2/E-TMB 共混物各 6 个:M/N 分别为 100/0,80/20,60/40,40/60,20/80,0/100;HE1/E-TMB 和 HE2/E-TMB 共混物各 5 个:H/E 分别为 68/32,64/36,60/40,56/44,52/48;简单共混对照样 6 个:HE1/M, HE2/N, HE2/弹性体(M/N 为 80/20), HE2/M, HE1/弹性体(68/32), HE2/弹性体(68/32)。

1.5 性能测试

在空气气氛下,将试样从 25℃升至 165℃,然后降至 25℃,再由 25℃升至 165℃,升降温速率均为 10℃/min,用 DSC 仪记录试样的结晶曲线。对曲线进行数据处理得出样品的结晶起始温度 T_c^0 、结晶峰峰顶温度 T_c^p 、结晶终止温度 T_c^f 、结晶放热峰高

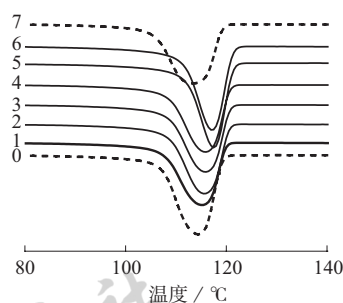
温侧斜率 S_f 、结晶放热峰半峰宽 ΔW 和结晶放热峰峰底宽 ΔT_c 。

2 结果与讨论

2.1 M/N 对 PE-HD/E-TMB 结晶行为的影响

(1) M/N 对 HE1/E-TMB 结晶行为的影响

图 1、表 1 分别示出 HE1、HE1/E-TMB 及 HE1/M 的降温结晶 DSC 曲线和有关数据。



0—HE1; 1~6—HE1/E-TMB, M/N 分别为 100/0,80/20,60/40,40/60,20/80,0/100; 7—HE1/M

图 1 HE1, HE1/E-TMB, HE1/M 的降温结晶 DSC 曲线

从图 1 可以看出,每个试样的结晶峰都比较规则,且有一定的对称性,与 HE1 和 HE1/M 相比,HE1/E-TMB 共混物的结晶放热峰向高温方向移动,而且随 M/N 的减小,峰形逐渐变得尖锐。

表 1 HE1、HE1/E-TMB、HE1/M 的降温结晶 DSC 数据

材料 编号	$T_c^f/^\circ\text{C}$	$T_c^p/^\circ\text{C}$	$T_c^0/^\circ\text{C}$	$\Delta T_c/^\circ\text{C}$	$S_f/(\text{m}\cdot\text{W})\cdot^\circ\text{C}^{-1}$	$\Delta W/^\circ\text{C}$
1 [#]	106.9	114.2	118.9	12.0	11.4	7.9
2 [#]	107.3	114.9	119.6	12.3	10.6	7.9
3 [#]	108.4	115.5	120.3	11.9	12.0	7.9
4 [#]	108.3	115.6	120.4	12.1	12.6	7.7
5 [#]	108.3	116.0	120.6	12.3	10.3	7.9
6 [#]	111.8	117.3	121.0	9.2	12.0	5.5
7 [#]	111.4	116.9	121.0	9.6	11.5	5.8
8 [#]	105.6	113.1	119.0	13.4	10.0	8.9

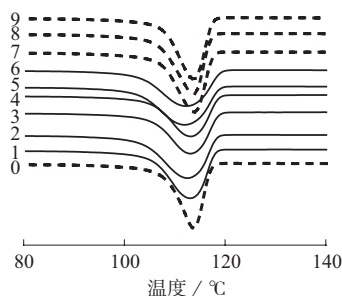
注:1[#]为 HE1; 2[#]~7[#]为 HE1/E-TMB, M/N 分别为 100/0,80/20,60/40,40/60,20/80,0/100; 8[#]为 HE1/M

从表 1 可以看出, M/N 不同的 HE1/E-TMB 的 T_c^0 , T_c^p , T_c^f 均比 HE1 和 HE1/M 的有不同程度的提高,并且随 E-TMB 中 M/N 的降低,提高的幅度大体上逐渐增大;多数 HE1/E-TMB 共混物的 S_f 比 HE1 及 HE1/M 的大。这表明 E-TMB 中的接枝共聚物等成分对 HE1/E-TMB 共混物中 HE1 的结晶具有明显的异相成核和加速成核的作用;由于随着 M/N 的降低, E-TMB 中接枝共聚物、交联聚合物的含量增加^[12],使 HE1/E-TMB 中接枝共聚物、交联聚合物的含量增加,异相成核和加速成核作用增强。当 M/N 分别为 20/80 及 0/100 时, HE1/E-TMB 的 ΔW , ΔT_c 比 HE1 的小,其它的 HE1/

E-TMB 与 HE1 的基本相同,说明 N 用量的增加不仅有利于异相成核,还有利于加快结晶的总速率。

(2) M/N 对 HE2/E-TMB 结晶行为的影响

图 2、表 2 分别示出 HE2、HE2/E-TMB 及 HE2/弹性体的降温结晶 DSC 曲线和有关数据。



0—HE2; 1~6—HE2/E-TMB, M/N 分别为 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80, 0/100; 7—HE2/M; 8—HE2/弹性体(M/N 为 80/20); 9—HE2/N

图 2 HE2、HE2/E-TMB、HE2/弹性体的降温结晶 DSC 曲线

表 2 HE2、HE2/E-TMB、HE2/弹性体的降温结晶 DSC 数据

材料编号	$T_c^f/^\circ\text{C}$	$T_c^p/^\circ\text{C}$	$T_c^0/^\circ\text{C}$	$\Delta T_c/^\circ\text{C}$	$S_f/(m \cdot W) \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	$\Delta W/^\circ\text{C}$
9 [#]	107.8	113.5	116.8	9.0	11.5	5.3
10 [#]	105.1	112.8	117.6	12.5	9.8	8.1
11 [#]	103.7	112.3	118.0	14.3	8.4	9.5
12 [#]	104.0	112.7	118.6	14.6	8.2	8.2
13 [#]	105.3	112.8	118.4	13.1	7.3	8.2
14 [#]	102.4	111.7	118.7	16.3	7.5	10.5
15 [#]	102.7	111.9	118.8	16.1	6.4	10.3
16 [#]	107.0	113.5	117.2	10.2	10.9	6.4
17 [#]	107.8	113.5	116.8	9.0	11.5	5.3
18 [#]	105.1	112.8	117.6	12.5	9.8	8.1

注: 9[#] 为 HE2; 10[#]~15[#] 为 HE2/E-TMB, M/N 分别为 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80, 0/100; 16[#] 为 HE2/M; 17[#] 为 HE2/弹性体(M/N 为 80/20); 18[#] 为 HE2/N

从图 2 可以看出, 每个试样的结晶峰都比较规则, 且有一定的对称性, 与 HE2 和 HE2/弹性体相比, HE2/E-TMB 共混物的结晶放热峰向高温方向移动, 而且随 M/N 的减小, 峰形逐渐变得扁平。

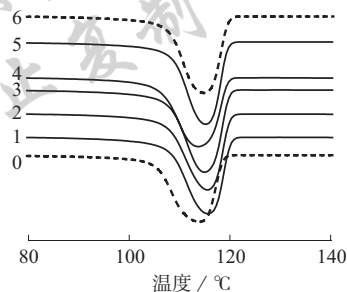
从表 2 可以看出, M/N 不同的 HE2/E-TMB 的 T_c^0 均比 HE2 和 HE2/弹性体的有不同程度的提高, 说明 E-TMB 具有异相成核作用; 但是, T_c^p , T_c^f 均比 HE2 和 HE2/弹性体的有不同程度的降低, S_f 均比 HE2 和 HE2/弹性体有不同程度的减小, ΔW 、 ΔT_c 均比 HE2 和 HE2/弹性体的有不同程度的增大, 而且随着 M/N 的降低, 这些差别的程度大体逐渐增大, 说明 E-TMB 中的一些结构因素对抑制 HE2/E-TMB 的结晶成核速率和结晶总速率起了主导作用。从几种 HE2/弹性体的 T_c^0 来看, 弹

性体对其中的 HE2 的成核作用不是太强, 但其 S_f 比 HE2/E-TMB 的大, ΔW 、 ΔT_c 均比 HE2/E-TMB 的小, 与 HE2 的差不多, 说明与 HE2 间相互作用不太强的弹性体对 HE2/弹性体中 HE2 的结晶成核速率和晶体生长没有明显影响。而 HE2/E-TMB 中 HE2 与弹性体间有化学键连接, 使本来重排运动就比较难的分子量相当大的高分子排入晶格的阻力增大了, 降低了结晶速率; 随着 E-TMB 中丁苯弹性体用量的增加, E-TMB 中 HE1 通过聚合桥链等与弹性体大分子相连接的成分含量增加^[12], 那么, 在 HE1/E-TMB 中这种成分的浓度也增加, 对降低结晶速率的作用也增大了。

2.2 H/E 对 PE-HD/E-TMB 结晶行为的影响

(1) H/E 对 HE1/E-TMB 结晶行为的影响

图 3 和表 3 分别示出 HE1、HE1/E-TMB、HE1/弹性体的降温结晶 DSC 曲线和有关数据。



0—HE1; 1~5—HE1/E-TMB, H/E 分别为 68/32, 64/36, 60/40, 56/44, 52/48; 6—HE1/弹性体(68/32)

图 3 HE1、HE1/E-TMB、HE1/弹性体(68/32)的降温结晶 DSC 曲线

表 3 HE1、HE1/E-TMB、HE1/弹性体(68/32)的降温结晶 DSC 数据

材料编号	$T_c^f/^\circ\text{C}$	$T_c^p/^\circ\text{C}$	$T_c^0/^\circ\text{C}$	$\Delta T_c/^\circ\text{C}$	$S_f/(m \cdot W) \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	$\Delta W/^\circ\text{C}$
19 [#]	106.9	114.2	118.9	12.0	11.3	7.9
20 [#]	108.1	115.6	120.0	7.5	9.9	7.9
21 [#]	107.5	115.4	119.8	7.9	8.7	7.9
22 [#]	107.8	114.8	119.7	7.0	11.2	7.6
23 [#]	106.2	113.6	119.4	7.4	7.9	8.9
24 [#]	108.5	115.0	119.4	6.5	11.1	7.3
25 [#]	107.7	114.7	119.5	7.0	11.6	7.9

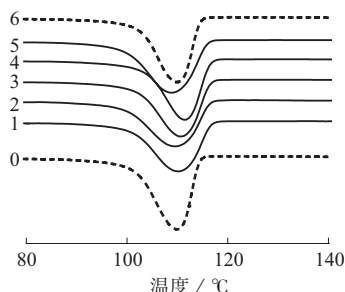
注: 19[#] 为 HE1; 20[#]~24[#] 为 HE1/E-TMB, H/E 分别为 68/32, 64/36, 60/40, 56/44, 52/48; 25[#] 为 HE1/弹性体(68/32)

从图 3 可以看出, 每个试样的结晶峰都比较规则, 且有一定的对称性。与 HE1 和 HE1/弹性体(68/32)相比, HE1/E-TMB 共混物的结晶放热峰大体向高温方向移动, 而且随 E-TMB 中 H/E 比值的减小, 峰形逐渐变得尖锐。从表 3 可以看出, 在 HE1/E-TMB 的 T_c^0 , T_c^p , T_c^f 中, 除了 HE1/E-TMB

(E-TMB 中 H/E 为 56/44) 的 T_c^p , T_c^f 外, 均比 HE1 的有所提高, 表明 E-TMB 对其中 HE1 的结晶具有异相成核作用; HE1/E-TMB 的 S_t , ΔW , ΔT_c 与 HE1 相应数据的关系表明, HE1/E-TMB 的晶核形成速率有的与 HE1 的基本相同, 有的比 HE1 的降低了, 但结晶的总速率均比 HE1 的有所提高。

(2) H/E 对 HE2/E-TMB 结晶行为的影响

图 4 和表 4 分别示出 HE2、HE2/E-TMB、HE2/弹性体的降温结晶 DSC 曲线和有关数据。



0—HE2; 1—5—HE2/E-TMB, H/E 分别为 68/32, 64/36, 60/40, 56/44, 52/48; 6—HE2/弹性体(68/32)

图 4 HE2、HE2/E-TMB、HE2/弹性体(68/32)的降温结晶 DSC 曲线

表 4 HE2、HE2/E-TMB、HE2/弹性体(68/32)的降温结晶 DSC 数据

材料编号	$T_c^f/^\circ\text{C}$	$T_c^p/^\circ\text{C}$	$T_c^0/^\circ\text{C}$	$\Delta T_c/^\circ\text{C}$	$S_t/(m \cdot W) \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	$\Delta W/^\circ\text{C}$
26 [#]	101.6	109.9	114.2	8.3	9.1	7.9
27 [#]	101.0	110.0	116.5	9.0	6.1	10.0
28 [#]	99.8	109.6	116.3	9.8	6.2	10.8
29 [#]	102.1	110.7	116.3	8.6	6.7	9.7
30 [#]	103.9	111.5	116.3	7.6	8.6	8.4
31 [#]	100.0	108.9	115.8	8.9	6.0	10.5
32 [#]	102.8	109.9	114.3	7.1	11.1	7.6

注: 26[#] 为 HE2; 27[#]~31[#] 为 HE2/E-TMB, H/E 分别为 68/32, 64/36, 60/40, 56/44, 52/48; 32[#] 为 HE2/弹性体(68/32)

从图 4 可以看出, 每个试样的结晶峰都比较规则, 且有一定的对称性。与 HE2 和 HE2/弹性体相比, HE2/E-TMB 共混物的结晶放热峰大体向高温方向移动, 而且随 H/E 的减小, 峰形逐渐变得尖锐。

从表 4 可以看出, HE2/E-TMB 的 T_c^0 均比 HE2 的高, S_t 均比 HE2 的小, ΔW , ΔT_c 绝大多数比 HE2 的增大, 表明 HE2/E-TMB 中 HE2 的结晶

具有明显的异相成核作用, 但成核速率和结晶的总速率比 HE2 有不同程度的降低。

3 结论

与纯 PE-HD 和简单共混对照样相比, HE1/E-TMB 和 HE2/E-TMB 的结晶起始温度升高, 而且随 M/N 的减小而增大, 随 H/E 的减小而减小; HE1/E-TMB 的结晶焓减小, 而成核速率和结晶速率增大; HE2/E-TMB 的结晶焓增大, 而成核速率和结晶速率减小, HE2/E-TMB 的成核速率随 M/N 的减小而减小, 而随 H/E 的变化没有明显的规律。

参考文献

- [1] Bartczak Z, Argon S, Cohen R E. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: I High-density polyethylene toughened with rubbers [J]. Polym, 1999, 40: 2331-2346.
- [2] 李爱英, 常杰云, 段小兵. HDPE/NBR 共混物的性能和结构研究 [J]. 现代塑料加工应用, 2001, 13(4): 5-7.
- [3] 王经武. 塑料改性技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [4] Liu Z H. Effect of coupling agent and morphology on the impact strength of high density polyethylene / CaCO₃ composites [J]. Poly, 2002, 43: 2501-2506.
- [5] 姜咏, 胡跃鑫, 李海东. 空心玻璃微珠增韧高密度聚乙烯 [J]. 中国塑料, 2008, 22(4): 40-42.
- [6] Zhang H J, Wang J W, Li J. Toughened polypropylene with balanced rigidity. III. Compositions and mechanical properties [J]. Applied Polymer Science, 2001, 79(1): 1345-1350.
- [7] 樊卫华, 彭志红, 李贵勋, 等. 增韧聚乙烯母料的化学结构研究 [J]. 工程塑料应用, 2011, 39(6): 14-17.
- [8] 樊卫华, 王万杰, 李贵勋, 等. 高刚性高韧性 PE-HD/E-TMB 共混物的性能 [J]. 工程塑料应用, 2011, 39(5): 12-15.
- [9] 樊卫华, 白娟, 陈金周, 等. 母料中弹性体不同配比对 HDPE/E-TMB 共混物热性能及结晶形态的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(4): 176-179.
- [10] 樊卫华, 白娟, 曹艳霞, 等. 母料中弹性体含量对 HDPE/E-TMB 共混物力学性能及熔体流动速率的影响 [J]. 郑州大学学报(理学版), 2006, 38(3): 62-65.
- [11] 樊卫华, 刘玉坤, 白娟, 等. HDPE/E-TMB 共混物熔体的流变行为研究 [J]. 塑料工业, 2005, 33(12): 39-41.
- [12] 樊卫华. 具有优良刚性的增韧高密度聚乙烯工程塑料的研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2006.

甲醛超标, 出口需关注塑料餐具质量安全

日前, 韩国在对合成树脂厨房用品进行抽检中发现, 我国出口的合成树脂筷子甲醛超标。为维护“中国制造”声誉及我国企业利益, 检验检疫部门提醒出口企业需密切关注塑料餐具质量安全: 一是密切关注进口国质量标准及监管动态, 提高出口风险意识, 严格按照进口国标准进行产品生产

检测, 尽量化解出口安全隐患; 二是加强原材料采购管理, 特别加强对蜜胺、尼龙、聚碳酸酯等高风险原料的采购管理, 切勿贪图便宜使用质量不达标的原料, 埋下质量隐患; 三是加强与检验检疫部门联系, 寻求技术和信息支持。主动接受监管, 自觉抵制逃漏检行为, 确保出口产品质量安全。

(中聚网)